

Rec'd PCT/PTO 01 JUL 2004

JP03/02222 #2

27.03.03

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 APR 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月28日

出願番号

Application Number:

特願2002-189562

[ST.10/C]:

[JP2002-189562]

出願人

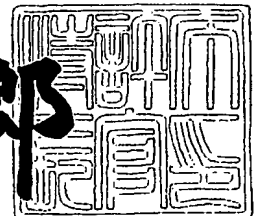
Applicant(s):

旭化成株式会社

2003年 3月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3016108

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1020184  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08F 8/04  
C08L 25/10

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 笹川 雅弘

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 高山 茂樹

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 佐々木 茂

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 久末 隆寛

## 【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

## 【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水添共重合体及びその重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体であり、

- (1) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 6 0 重量%を越え、8 5 重量%未満、
- (2) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が 1 0 重量%未満、
- (3) 水添共重合体の重量平均分子量が 1 0 万を越え 1 0 0 万以下、
- (4) 水添共重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の水添率が 7 5 %以上、
- (5) 水添共重合体の分子量分布が 1 . 3 5 を超えるか、或いは分子量分布が 1 . 3 5 以下の場合ビニル芳香族化合物の組成分布 V A D が 3 . 5 %以下、

であることを特徴とする水添共重合体。

【請求項 2】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる変性水添共重合体であり、

- (1) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 6 0 重量%を越え、8 5 重量%未満、
- (2) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が 1 0 重量%未満、
- (3) 水添共重合体の重量平均分子量が 1 0 万を越え 1 0 0 万以下、
- (4) 水添共重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の水添率が 7 5 %以上、
- (5) 官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個水添共重合体に結合している

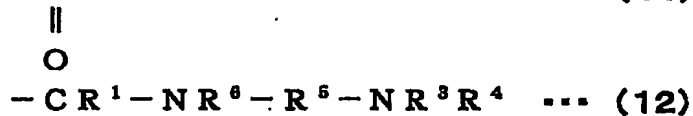
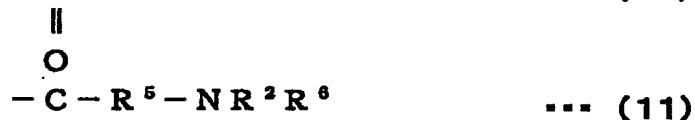
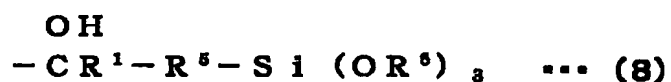
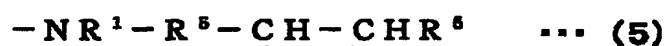
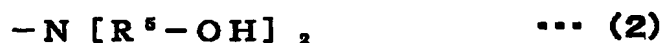
ことを特徴とする変性水添共重合体。

【請求項 3】 変性水添共重合体が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 2 記載の変性水添共重

合体。

【請求項4】 変性水添共重合体が、下記から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする請求項2または3に記載の変性水添共重合体。

【化1】



(上式で、 $R^1 \sim R^4$  は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基である。 $R^5$  は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖である。なお、 $R^1 \sim R^4$  の炭化水素基、及び $R^5$  の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 $R^6$  は水素又は炭素数1～8のアルキル基である。)

【請求項5】 水添共重合体または変性水添共重合体が、下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水添共重合体または変性水添共重合体。

- (1) S
- (2) S-H
- (3) S-H-S
- (4)  $(S-H)_m - X$
- (5)  $(S-H)_n - X - (H)_p$
- (6)  $(E-S)_n$
- (7)  $(E-S)_n - E$
- (8)  $(E-S)_n - H$
- (9)  $[(E-S)_n - E]_q - H$
- (10)  $[(E-S)_m] - X$
- (11)  $[(E-S)_n - E]_m - X$
- (12)  $[(E-S)_n - H]_m - X$
- (13)  $[(E-S)_n - H]_m - X - (H)_p$
- (14)  $[(E-S)_n - E - H]_m - X$
- (15)  $[(E-S)_n - E - H]_m - X - (H)_p$

(ここで、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロック、Eは共役ジエン重合体ブロック

クである。mは2以上の整数であり、n及びp、qは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。）

【請求項6】 (a) 請求項1～5のいずれかに記載の水添共重合体または変性水添共重合体 1～99重量部、

(b) 熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分 99～1重量部、

からなる重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、柔軟性、耐打痕性、耐傷付き性に優れ、さらに他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた組成物を提供する水添共重合体又は変性水添共重合体、及び該水添共重合体或いは該変性水添共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体は、重合体中に不飽和二重結合を有するため、熱安定性、耐候性、耐オゾン性が劣る。そのため、その不飽和二重結合を水素添加してそれらを改善する方法が古くから知られている。例えば、特開昭56-30447号公報、特開平2-36244号公報などに開示されている。

一方、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体の水素添加物は、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、プラスチック改質、粘接着剤、自動車部品や医療器具等の分野で広く利用されている。近年、かかる特性に似た特性を共役ジエン化合物とビニル芳香族炭化水素からなるランダム共重合体で発現させる試みがなされている。

【0003】

例えば、特開平 2 - 1 5 8 6 4 3 号公報には、ビニル芳香族炭化水素含有量が 3 ~ 5 0 重量%のランダム共重合体であって、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1 0 以下であり、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合含有量が 1 0 ~ 9 0 % である共重合体を水素添加した水添ジエン系共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。また、特開平 6 - 2 8 7 3 6 5 号公報には、ビニル芳香族炭化水素含有量が 5 ~ 6 0 重量%のランダム共重合体であって、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合含有量が 6 0 % 以上である共重合体を水素添加した水添ジエン系共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。

しかしながら、ここに開示されている水添ジエン系共重合体は塩化ビニル樹脂が使われているような用途に展開する場合、耐打痕性や耐傷付き性といった特性を改良する必要があった。また、各種熱可塑性樹脂あるいはゴム状物質と組み合わせて使用する場合、更に高度の機械的強度や成形加工性を有するランダム共重合体の水添重合体が要求されていた。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、柔軟性、耐打痕性、耐傷付き性に優れた水添共重合体を提供することにある。さらに本発明の目的は、該水添共重合体を他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた組成物を提供することにある。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは特定の構造と特定のビニル芳香族化合物含有量を有し、しかもビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が特定の範囲にある共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の水素添加物が上記課題を効果的に解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

#### 【 0 0 0 6 】

即ち本発明は、下記の通りである。

1. 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してな



る水添共重合体であり、

- (1) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 6 0 重量%を越え、 8 5 重量%未満、
- (2) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が 1 0 重量%未満、
- (3) 水添共重合体の重量平均分子量が 1 0 万を越え 1 0 0 万以下、
- (4) 水添共重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の水添率が 7 5 %以上、
- (5) 水添共重合体の分子量分布が 1 . 3 5 を超えるか、或いは分子量分布が 1 . 3 5 以下の場合ビニル芳香族化合物の組成分布 V A D が 3 . 5 %以下、

であることを特徴とする水添共重合体。

【 0 0 0 7 】

2. 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる変性水添共重合体であり、

- (1) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 6 0 重量%を越え、 8 5 重量%未満、
- (2) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が 1 0 重量%未満、
- (3) 水添共重合体の重量平均分子量が 1 0 万を越え 1 0 0 万以下、
- (4) 水添共重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の水添率が 7 5 %以上、
- (5) 官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個水添共重合体に結合している

ことを特徴とする変性水添共重合体。

【 0 0 0 8 】

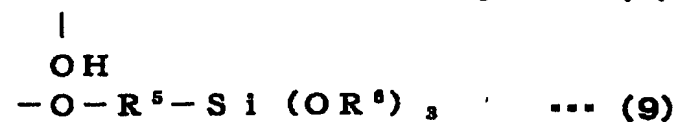
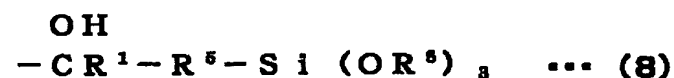
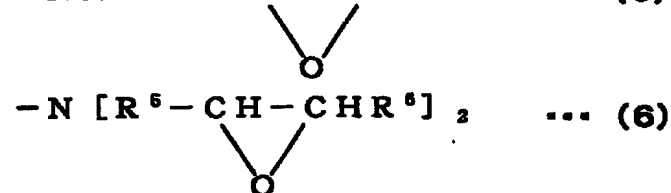
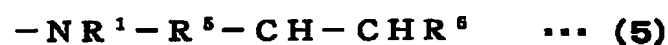
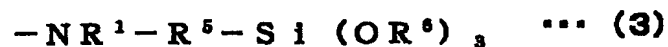
3. 変性水添共重合体が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする 2. 記載の変性水添共重合体。

4. 変性水添共重合体が、下記から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする 2. または 3. に記載の変

性水添共重合体。

【0009】

【化2】



【0010】

(上式で、 $R^1 \sim R^4$  は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸

基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基である。R<sup>5</sup>は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖である。なお、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の炭化水素基、及びR<sup>5</sup>の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R<sup>6</sup>は水素又は炭素数1～8のアルキル基である。)

【0011】

5. 水添共重合体または変性水添共重合体が、下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有することを特徴とする1.～4.のいずれかに記載の水添共重合体または変性水添共重合体。

- (1) S
- (2) S-H
- (3) S-H-S
- (4) (S-H)<sub>m</sub>-X
- (5) (S-H)<sub>n</sub>-X-(H)<sub>p</sub>
- (6) (E-S)<sub>n</sub>
- (7) (E-S)<sub>n</sub>-E
- (8) (E-S)<sub>n</sub>-H
- (9) [(E-S)<sub>n</sub>-E]<sub>q</sub>-H
- (10) [(E-S)<sub>m</sub>]-X
- (11) [(E-S)<sub>n</sub>-E]<sub>m</sub>-X
- (12) [(E-S)<sub>n</sub>-H]<sub>m</sub>-X
- (13) [(E-S)<sub>n</sub>-H]<sub>m</sub>-X-(H)<sub>p</sub>
- (14) [(E-S)<sub>n</sub>-E-H]<sub>m</sub>-X
- (15) [(E-S)<sub>n</sub>-E-H]<sub>m</sub>-X-(H)<sub>p</sub>

(ここで、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロック、Eは共役ジエン重合体ブロッ

クである。mは2以上の整数であり、n及びp、qは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。）

6. (a) 1. ～ 5. のいずれかに記載の水添共重合体または変性水添共重合体 1～99重量部、

(b) 熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分 99～1重量部、  
からなる重合体組成物。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の水添共重合体は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水素添加物である。また、本発明の変性水添共重合体は、該水添共重合体に官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添共重合体である。以下の説明においては、水添共重合体と変性水添共重合体の両者を意味する場合は水添共重合体等と呼ぶ。

本発明において、水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物の含有量は60重量%越え、85重量%未満、好ましくは62～83重量%、更に好ましくは64～80重量%である。ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%以下の場合、耐打痕性や耐傷付き性が劣り、85重量%以上の場合には柔軟性が悪化するだけでなく、樹脂組成物とした場合、耐衝撃性が改良できない。尚本発明において、水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物の含有量は、水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

#### 【0013】

本発明の水添共重合体等において、水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は10重量%未満、好ましくは7重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量を10重量%未満とすることは、柔軟性や耐打痕性に優れた共重合体を得るために必要である。水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチル

ハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法、以下、四酸化オスミウム酸法とも呼ぶ) により得たビニル芳香族化合物重合体ブロック成分の重量 (但し、平均重合度が約 30 以下のビニル芳香族化合物重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族化合物重合体ブロックの重量 (重量%)

$$= (\text{水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの重量} / \text{水素添加前の共重合体の重量}) \times 100$$

尚、本発明の水添共重合体におけるビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、水添後の重合体においても核磁気共鳴装置 (NMR) を用いて (Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法) 直接測定することができる。

#### 【0014】

前述した四酸化オスミウム酸法により水素添加前の共重合体を用いて測定したビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量  $\langle Os \rangle$  とする  $\rangle$  と NMR 法により水添後の共重合体を用いて測定したビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量  $\langle Ns \rangle$  とする  $\rangle$  には、相関関係がある。ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の異なる種々の共重合体で検討した結果、その関係は

$$(Os) = -0.012 (Ns)^2 + 1.8 (Ns) - 13.0 \quad \text{式 (F)}$$

にある。従って、本発明において NMR 法で水添後の重合体のビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量を求める場合、上式 (F) で求められた  $(Os)$  の値を本発明で規定するビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量とする。尚、本発明において、水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は核磁気共鳴装置 (NMR) で直接測定することもできる。

#### 【0015】

本発明の水添共重合体等の重量平均分子量は 10 万を越え 100 万以下、好ましくは 13 万～80 万、更に好ましくは 15 万～50 万である。重量平均分子量が 10 万未満の場合は引張強度や耐傷付き性に劣り、100 万を超える場合は成

形加工性に劣るため好ましくない。

本発明の水添共重合体等は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは92%以上が水添されている。水添率が75%未満の場合は、水添共重合体等の耐傷付き性が劣る。

#### 【0016】

本発明において、ビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量や水添共重合体等の水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて知ることができる。また、本発明において、水添共重合体等の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。水添共重合体等の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量と数平均分子量の比率である。

#### 【0017】

本発明において、水添共重合体の分子量分布は1.35を超えるか、或いは分子量分布が1.35以下の場合には水添共重合体におけるビニル芳香族化合物の組成分布VADが3.5%以下、好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下である。水添共重合体の分子量分布が1.35を超える場合、好ましい分子量分布は1.5～5.0、より好ましくは1.6～4.5、更に好ましくは1.8～4.0であることが成形加工性の点で推奨される。一方、分子量分布が1.35以下の場合、ビニル芳香族化合物の組成分布VADが3.5%を超えると耐打痕性や耐傷付き性が劣る。ここで水添共重合体におけるビニル芳香族化合物の組成分布VADとは、ゲルパーミュエーションクロマトグラムにおいて、重量平均分子量の1/2の分子量を有する成分のビニル芳香族化合物含有量V1と重量平均

分子量の 2 倍の分子量を有する成分のビニル芳香族化合物含有量  $V_2$  との差である。

$$VAD = V_1 - V_2$$

【0018】

水添共重合体におけるビニル芳香族化合物の組成分布  $VAD$  は、GPC の測定において、検知器として示差屈折計を用いて分子量及び分子量分布を測定すると同時に、検知器として紫外吸光光度計を用いて分子量により分別された各フラクション中の共重合体のビニル芳香族化合物含有量を測定し、それらの結果より算出できる。重量平均分子量の  $1/2$  の分子量を有する成分及び重量平均分子量の 2 倍の分子量を有する成分は、上記の GPC の検量線を用いて分子量とフラクションとの関係が把握できる。なお、本発明の変性水添共重合体においてはビニル芳香族化合物の組成分布に関する制約は無いが、水添共重合体と同様に分子量分布が 1.35 以下の場合には変性水添共重合体中のビニル芳香族化合物の組成分布  $VAD$  が 3.5% 以下であることが推奨される。また、本発明の変性水添共重合体においても、分子量分布が 1.35 を超える場合、好ましい分子量分布は 1.5 ~ 5.0、より好ましくは 1.6 ~ 4.5、更に好ましくは 1.8 ~ 4.0 であることが成形加工性の点で推奨される。

【0019】

本発明で使用する水添共重合体等は、示差走査熱量測定法 (DSC 法) において、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しない水素添加物が好ましい。ここで、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しないとは、この温度範囲において結晶化に起因するピークが現れない、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においてもその結晶化による結晶化ピーク熱量が  $3 \text{ J/g}$  未満、好ましくは  $2 \text{ J/g}$  未満、更に好ましくは  $1 \text{ J/g}$  未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いものである。

【0020】

本発明において、水添共重合体等の構造は特に制限はなく、いかなる構造のもので使用できるが、特に推奨されるものは、下記 (1) ~ (15) の一般式から選ば

れる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である。本発明で使用する水添共重合体等は、下記一般式で表される構造を有する共重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。また、水添共重合体等にビニル芳香族化合物重合体が混合されていても良い。

- (1) S
- (2) S-H
- (3) S-H-S
- (4) (S-H)<sub>m</sub>-X
- (5) (S-H)<sub>n</sub>-X-(H)<sub>p</sub>
- (6) (E-S)<sub>n</sub>
- (7) (E-S)<sub>n</sub>-E
- (8) (E-S)<sub>n</sub>-H
- (9) [(E-S)<sub>n</sub>-E]<sub>q</sub>-H
- (10) [(E-S)<sub>m</sub>]-X
- (11) [(E-S)<sub>n</sub>-E]<sub>m</sub>-X
- (12) [(E-S)<sub>n</sub>-H]<sub>m</sub>-X
- (13) [(E-S)<sub>n</sub>-H]<sub>m</sub>-X-(H)<sub>p</sub>
- (14) [(E-S)<sub>n</sub>-E-H]<sub>m</sub>-X
- (15) [(E-S)<sub>n</sub>-E-H]<sub>m</sub>-X-(H)<sub>p</sub>

(ここで、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロック、Eは共役ジエン重合体ブロックである。mは2以上の整数であり、n及びp、qは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。)

#### 【0021】

一般式において、ランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素含有量が異なるセグメントが複数個



共存していてもよい。mは2以上、好ましくは2～10の整数であり、n及びpは1以上、好ましくは1～10の整数である。

## 【0022】

本発明において、共役ジエンは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

## 【0023】

本発明において、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分のマイクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般的に共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合は5～80%、好ましくは10～60%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は一般に3～75%、好ましくは5～60%であることが推奨される。なお、本発明においては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量（但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量）を以後ビニル結合と呼ぶ。なお、Eの共役ジエン重合体ブロックにおけるビニル結合量は、30%以下、好ましくは5～25%、更に好ましくは10～20%であることが引張伸び特性等の点で推奨される。

## 【0024】

また、本発明において、水素添加前の共重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10%未満、好ましくは8%以下、更に好ましくは6%

以下であることが水添共重合体等の反発弾性等の点で推奨される。共重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパ状に分布していても良い。ここで、ビニル結合含量の最大値と最小値との差とは、重合条件、すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度で決定されるビニル量の最大値と最小値である。共役ジエン重合体鎖中のビニル結合含量の最大値と最小値との差は、例えば共役ジエン重合体の製造時の重合温度によって制御することができる。第3級アミン化合物またはエーテル化合物のようなビニル量調整剤の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合含量は、重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体はビニル結合が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体は、初期（低温で重合）が高ビニル結合含量、後半（高温で重合）が低ビニル結合含量といった具合にビニル結合含量に差のある重合体となる。

## 【0025】

本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素である。

## 【0026】

また、開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-

ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムと少量の 1, 3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。さらに、米国特許 5, 708, 092 号明細書に開示されている 1-(*t*-ブトキシ)プロピルリチウムおよびその溶解性改善のために 1~数分子のイソプレンモノマーを挿入したリチウム化合物、英国特許 2, 241, 239 号明細書に開示されている 1-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)ヘキシルリチウム等のシロキシ基含有アルキルリチウム、米国特許 5, 527, 753 号明細書に開示されているアミノ基含有アルキルリチウム、ジイソプロピルアミドリチウムおよびヘキサメチルジシラジドリチウム等のアミノリチウム類も使用することができる。

## 【0027】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエンとビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエンに起因するビニル結合 (1, 2 または 3, 4 結合) の含有量の調整や共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第 3 級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第 3 級アミン化合物としては一般式  $R^1 R^2 R^3 N$  (但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は炭素数 1~20 の炭化水素基または第 3 級アミノ基を有する炭化水素基である。) の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-エチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルエチレントリアミン、N, N'-ジオクチル-p-フェニレンジアミン等である。

## 【0028】

またエーテル化合物としては、直鎖状エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖状エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレング

リコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

## 【 0 0 2 9 】

本発明において、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエンとビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に成形加工性の点で分子量分布を好ましい適正範囲に調整する上で連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

## 【 0 0 3 0 】

本発明において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことができる。2官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブプロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。また、3官能以上の多官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA等の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n}SiX_n$

(ただし、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す。)で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素およびこれらの臭素化物等、一般式 $R_{4-n}S_nX_n$  (ただし、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す。)で示されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等も使用できる。

## 【0031】

本発明において、共重合体として重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した変性共重合体の水素添加物を使用することができる。極性基含有原子団としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。水添前の変性共重合体は、共重合体の重合終了時にこれらの極性基含有原子団を有する化合物を反応させることにより得られる。極性基含有原子団を有する化合物としては、具体的には、特公平4-39495号公報に記載された末端変性処理剤を使用できる。

## 【0032】

本発明における変性水添共重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性水添共重合体が好ましい。かかる変性水添共重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に、官能基含有の変性剤を付加反応させることにより、共重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を

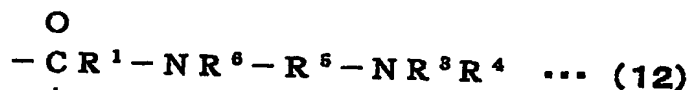
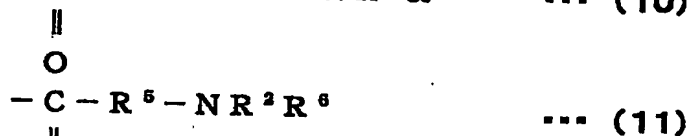
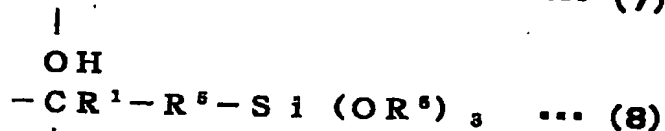
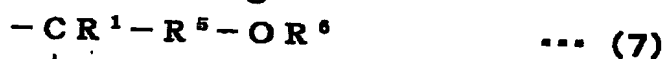
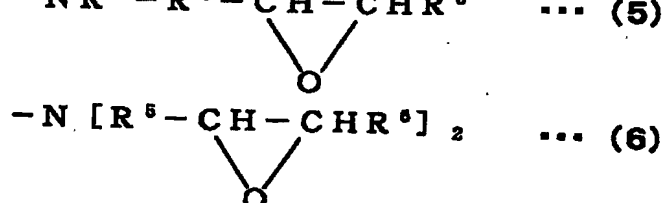
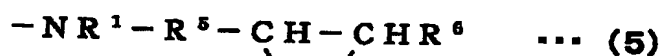
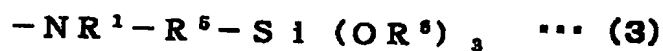
少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性物（以後、変性共重合体と呼ぶ。）に水素を添加することにより得ることができる。変性共重合体を得る他の方法として、リビング末端を有さない共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した共重合体に官能基含有の変性剤を付加反応させる方法が挙げられる。後者の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添共重合体を得ることもできる。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

尚、本発明においては、重合体のリビング末端に変性剤を反応させる際に、一部変性されていない重合体の変性水添重合体に混在しても良い。変性水添重合体に混在する未変性重合体の割合は、好ましくは70wt%以下、より好ましくは60wt%以下、更に好ましくは50wt%以下であることが推奨される。

#### 【0033】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団として好ましい原子団は、下記一般式で示されるものから選ばれる原子団が上げられる。

【化3】



【0034】

(上式で、 $R^1 \sim R^4$  は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基である。 $R^5$  は炭素数1～48の炭化

水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖である。なお $R^1 \sim R^4$ 炭化水素基、及び $R^5$ の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 $R^6$ は水素又は炭素数1～8のアルキル基である。)

## 【0035】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添共重合体を得るために使用される変性剤としては、下記のものが挙げられる。

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、 $\gamma$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、

## 【0036】

$\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)



ジメトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジエトキシシラン、

【0037】

ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジプロポキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジブトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジフェノキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルメトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルエトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラン、トリス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、

【0038】

ビス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) メトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジエトキシシラン、

【0039】

$\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルメトキシシラン、 $\beta$ -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が上げられる。

## 【0040】

有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性共重合体を得られる。

上記で得られた共重合体を水素添加することにより、本発明の水添共重合体等が得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ-型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

## 【0041】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合

物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。

本発明において、水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1～1.5MPa、好ましくは0.2～1.0MPa、更に好ましくは0.3～5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

#### 【0042】

上記のようにして得られた水添共重合体等の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、水添共重合体等を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添共重合体等に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明の水添共重合体等には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

#### 【0043】

本発明の未変性の水添共重合体は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えば、その無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物でグラフト変性することができ、後述する組成物に使用することができる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドー

シスービスクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添重合体100重量部当たり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

## 【0044】

本発明の水添共重合体等（以下、これらを成分（a）とも呼ぶ。）は、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分（以下、これらを成分（b）とも呼ぶ。）と組み合わせて各種成形材料に適した重合体組成物を得ることができる。成分（a）と成分（b）の配合割合は、成分（a）／成分（b）の配合重量比率で1／99~99／1、好ましくは2／98~90／10、更に好ましくは5／95~70／30である。

本発明の水添共重合体等と熱可塑性樹脂をブレンドした場合、耐衝撃性や成形加工性に優れた重合体組成物が得られる。

## 【0045】

熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹脂（MBS）、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル

酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、エチレン-ノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50重量%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6/ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、1,2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは5000~500万、更に好ましくは1万~100万である。

【0046】

また、本発明の水添共重合体等とゴム状重合体をブレンドした場合、引張強度や伸び特性、成形加工性に優れた重合体組成物が得られる。

ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物（但し本発明の水添共重合体とは異なる）、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒ

ドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。これらのゴム状重合体の数平均分子量は1万以上が好ましく、より好ましくは2万~100万、更に好ましくは3万~80万である。

また、これらの熱可塑性樹脂及びゴム状重合体は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、熱可塑性樹脂成分同志でもゴム状重合体成分同志でも、あるいは熱可塑性樹脂とゴム状重合体の併用でもかまわない。

#### 【0047】

本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との重合体組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0048】

本発明の重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた

溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による溶融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。得られる重合体組成物の形状に特に制限はないが、ペレット状、シート状、ストランド状、チップ状等を挙げることができる。また、溶融混練後、直接成形品とすることもできる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物は、そのまま或いは各種添加剤を配合した組成物として、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、発泡成形品、不織布や繊維状の成形品、合成皮革等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材、履物用素材、粘・接着剤用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。例えば、自動車部品の具体例としては、サイドモール、グロメット、ノブ、ウェザーストリップ、窓枠とそのシーリング材、アームレスト、ドアグリップ、ハンドルブリップ、コンソールボックス、ベッドレスト、インストルメントパネル、バンパー、スポイラー、エアバック装置の収納カバー等が挙げられる。医療用具の具体例としては、血液バッグ、血小板保存バッグ、輸液（薬液）バッグ、人工透析用バッグ、医療用チューブ、カテーテル等が挙げられる。その他、粘接着テープ・シート・フィルム基材、表面保護フィルム基材及び該フィルム用粘接着剤、カーペット用粘接着剤、ストレッチ包装用フィルム、熱収縮性フィルム、被覆鋼管用被覆材、シーラントなどを具体的用途例としてあげることができる。

## 【 0 0 5 0 】

次に、上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等である成分（a）と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体である成分（b）から成る重合体組成物に、他の添加剤を配合した具体例を説明する。

## 〔補強性充填剤配合物〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹

脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物は、それらにシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ばれる少なくとも１種の補強性充填剤（以下、これらを成分（c）とも呼ぶ。）を配合した補強性充填剤配合物（以下、これらを本発明適用補強性充填剤配合物と呼ぶ。）として利用できる。本発明適用補強性充填剤配合物において成分（c）の配合量は、水添共重合体等１００重量部に対して０．５～１００重量部、好ましくは５～１００重量部、更に好ましくは２０～８０重量部であることが推奨される。本発明適用補強性充填剤配合物として、成分（a）に成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を組み合わせて使用する場合、これらの熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体は、一般に成分（a）の水添共重合体等１００重量部に対して、０～５００重量部、好ましくは５～３００重量部、更に好ましくは１０～２００重量部の割合で使用される。

## 【 0 0 5 1 】

本発明適用補強性充填剤配合物において、シリカ系無機充填剤とは化学式  $\text{SiO}_2$  を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。本発明においてはシリカ及びガラス繊維が好ましい。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらは粒径が  $0.01 \sim 150 \mu\text{m}$  のものが好ましい。また本発明適用補強性充填剤配合物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に発揮するためには、平均分散粒子径  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である。

## 【 0 0 5 2 】

次に本発明適用補強性充填剤配合物で用いる金属酸化物とは、化学式  $\text{M}_x \text{O}_y$ （Mは金属原子、x、yは各々１～６の整数）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛



等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

また本発明適用補強性充填剤配合物で用いる金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等、水和系無機充填材であり、中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

さらに本発明適用補強性充填剤配合物で用いるカーボンプラックとしては、F T、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンプラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50mg/g以上、DBP吸油量が80ml/100gのカーボンプラックが好ましい。

#### 【0053】

本発明適用補強性充填剤配合物においては、シランカップリング剤（以下、成分（d）とも呼ぶ。）を使用することができる。シランカップリング剤は、成分（a）と成分（c）との相互作用を緊密にするためのものであり、成分（a）及び／又は成分（c）に対してそれぞれ親和性あるいは結合性の基を有しているものである。好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基又は／及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものであり、その例としては、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。シランカップリング剤の配合量は、補強性充填剤に対してその配合量の0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%であることが、目的とする作用効果を得る上で推奨される。

#### 【0054】

本発明適用補強性充填剤配合物において、成分（a）と成分（c）からなる本発明適用補強性充填剤配合物、或いは成分（a）、成分（b）及び成分（c）からなる本発明適用補強性充填剤配合物を加硫剤で加硫して加硫組成物とすることができる。加硫剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用され、硫黄含有化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが含まれる。加硫剤の使用量は、通常は、成分（A）100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部の割合で用いられる。

## 【0055】

有機過酸化物（以下、成分（e）とも呼ぶ。）としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

## 【0056】

また加硫に際して、加硫促進剤（以下、成分（f）とも呼ぶ）として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系などが必要に応じた量で使用される。また、加硫助剤として、亜鉛華、ステアリン酸などが必要に応じた量で使用される。

また上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、加硫促進剤として、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤（以下、成分（g）とも呼ぶ。）、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチレート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマー（以下、成分（h）とも呼ぶ）などを併用することができる。これらの加硫促進剤の使用量は、通常は、成分（a）100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部の割合で用いられる。

#### 【0057】

本発明適用補強性充填剤配合物では、加工性を改良するために、ゴム用軟化剤（以下、成分（i）とも呼ぶ。）を配合することが出来る。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30～45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。

## 【0058】

本発明適用補強性充填剤配合物における成分(i)の配合量は、成分(a)の水添共重合体等100重量部に対して0～100重量部、好ましくは10～90重量部、更に好ましくは30～90重量部である。100重量部を超えるとブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがあり好ましくない。

本発明適用補強性充填剤配合物は、通常実施される加硫方法で加硫され、例えば、120～200℃の温度で、好適には140～180℃の温度で加硫される。得られる本発明適用補強性充填剤配合物の加硫組成物は加硫物の状態でその性能を発揮する。

本発明適用補強性充填剤配合物は、加硫組成物の形態でタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、履物、発泡体などにその特徴を生かして適用できる。

## 【0059】

## 〔動架橋物〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体からなる重合体組成物は、それらを加硫剤の存在下に動的に架橋してなる動架橋水添共重合体等又は動架橋重合体組成物（以下、これらを本発明適用動架橋物と呼ぶ。）として利用することができる。本発明適用動架橋物における成分(a)と成分(b)の配合割合は、成分(a)／成分(b)の重量比率で、10／90～100／0、好ましくは20／80～90／10、更に好ましくは30／70～80／20であることが推奨される。なお、本発明適用動架橋物で使用する水添共重合体等は、示差走査熱量測定法(DSC法)において、-50～100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しない水素添加物が好ましい。ここで、-50～100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しないとは、この温度範囲において結晶化に起因するピークが現れない、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においてもその結晶化による結晶化ピーク熱量が3 J／g未満、好ましくは2 J／g未満、更に好ましくは1 J／g未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いものである。

## 【 0 0 6 0 】

本発明で云う動的加硫とは、各種配合物を熔融状態で加硫剤が反応する温度条件下で混練させることにより分散と架橋を同時に起こさせる手法であり、A. Y. Coranらの文献(Rub. Chem. and Technol. vol. 53. 141～(1980))に詳細に記されている。動的加硫時の混練機は通常バンバリーミキサー、加圧式ニーダーのような密閉式混練機、一軸や二軸押出機等を用いて行われる。混練温度は通常130～300℃、好ましくは150～250℃である。混練時間は通常1～30分である。動的加硫の際の加硫剤としては通常有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤が良く用いられ、加硫剤の使用量は、通常は、水添共重合体等或いは水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から構成される重合体組成物100重量部に対し0.01～15重量部、好ましくは0.04～10重量部の割合で使用される。

有機過酸化物としては、前述の成分(e)を使用することができる。有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、加硫促進剤として前述の成分(f)を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用することができる。

## 【 0 0 6 1 】

本発明適用動架橋物には、その目的を損なわない範囲内で必要に応じて、軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等の添加物を配合することができる。製品の硬さや流動性の調節の為に、必要に応じて配合することができる軟化剤としては、前述の成分(i)を使用することができる。これらの軟化剤は混練時に添加しても、水添共重合体等の製造時に予め該共重合体の中に含ませておいても良い(いわゆる油展ゴム)。軟化剤の添加量は、水添共重合体等100重量部に対し通常0～200重量部、好ましくは10～150重量部、更に好ましくは20～100重量部が好ましい。また、充填剤としては、前述の成分(c)や炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、これらの充填剤の添加量は、水添共重合体等100重量部に対し通常0～200重量部、好ましくは10～150重量部、更に好ましくは20～100重量部が好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

本発明適用動架橋物は、ゲル含量（ただし、無機充填材等の不溶物等の不溶成分はこれに含まない）が5～80重量%、好ましくは10～70重量%、更に好ましくは20～60重量%になるように加硫することが推奨される。ここで、ゲル含量とは、本発明適用動架橋物（試料）1gを、沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を80メッシュの金網でろ過し、メッシュ上に残留した不溶物乾燥重量（g）の試料1gに対する割合（重量%）で表したものである。

## 【 0 0 6 3 】

次に、本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体を使用した各種用途について具体的に説明する。

## 〔発泡体〕

本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤（以下、成分（j）とも呼ぶ。）を配合した組成物を発泡体（以下、これらを本発明適用発泡体と呼ぶ。）として利用することができる。本発明適用発泡体において、成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体の配合量は、成分（a）の水添共重合体等に対して5～95重量%、好ましくは5～90重量%、更に好ましくは5～80重量%であることが推奨される。また、成分（j）の充填剤の配合量は、本発明適用発泡体を構成する組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%であることが推奨される。これらの充填剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。

## 【 0 0 6 4 】

本発明適用発泡体を使用される成分（j）の充填剤は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられる物であれば特に制限はない。充填剤の具体例としては、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラスフレーク、グラファイト、酸化

チタン、チタン酸カリウムウイスカー、カーボンファイバー、アルミナ、カオリンクレー、ケイ酸、ケイ酸カルシウム、石英、マイカ、タルク、クレー、ジルコニア、チタン酸カリウム、アルミナ、金属粒子等の無機充填剤、木製チップ、木製パウダー、パルプ等の有機充填剤を例示することができる。形状としては、鱗片状、球状、粒状、粉体、不定形状等特に制限は無い。これらは単独または複数を組み合わせて使用することが可能である。成分(j)の充填剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

#### 【0065】

本発明適用発泡体を得る方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤（以下、成分(k)とも呼ぶ。）の添加等により材料内部に気泡を分布させて得ることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。無機系発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム、金属粉等を例示することができる。

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N' - ジニトロソ-N, N' - ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルヒドラジド、p, p' - オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド等を例示することができる。

#### 【0066】

物理的発泡剤としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気等のガス、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素化炭化水素等を例示することができる。これらの発泡剤は組み合わせて使用してもよい。発泡剤の配合量は、本発明の水添共重合体等あるいは重合体組成物100重量部に対して

0. 1～8重量部、好ましくは0. 3～6重量部、さらに好ましくは0. 5～5重量部である。

【0067】

本発明適用発泡体には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンプラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0068】

本発明適用発泡体は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

架橋剤としては、前述の成分(e)の有機過酸化物、成分(f)の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

【0069】

本発明適用発泡体は、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品等多種多様の成形品として活用できる。特に柔軟性が必要とされる果実や卵の包装材、ミートトレイ、弁当箱当の食品包装・容器等に好適である。食品包装・容器の素材の一例としては、PP等のオレフィン系樹脂／PS等のビニル芳香族化合物重合体やHIPS等のゴム変性スチレン系樹脂／本発明の水添共重合体又は変性水添共重合体（／必要に応じて共役



ジエンとビニル芳香族化合物からなるブロック共重合体又はその水添物) からなる組成物を発泡させた発泡体が挙げられる。

また本発明適用発泡体は、特開平 6 - 2 3 4 1 3 3 号公報に開示されているようなインサート・型空隙拡大法などの方法による射出成形により硬質樹脂成形品と組み合わせたクッション性複合成形品に成形することもできる。

#### 【 0 0 7 0 】

##### 〔多層フィルム・シート〕

本発明の水添共重合体等或いは重合体組成物は、多層フィルム又はシートとして利用でき、水添共重合体等或いは重合体組成物からなるフィルムが有する耐熱性、収縮性、ヒートシール性、透明性、防曇性を維持した状態で、各種機能を付与する樹脂層を積層することにより、さらに自己粘着性や耐引き裂き伝播性、突き刺し強度、破断伸び等の機械的強度、延伸性、結束性、弾性回復性、耐突き破れ性、耐引き裂き性、変形回復性、ガスバリアー性に優れた種々の多層フィルムを提供する。これらの多層フィルム又はシートは非塩ビ系のストレッチフィルムとして、ハンドラッパーまたはストレッチ包装機等にも使用可能である。好適な多層フィルム又はシートとしては下記のもものが例示される。

#### 【 0 0 7 1 】

a. 水添共重合体等或いは重合体組成物からなる層を少なくとも一層以上含む多層フィルム又はシート（以下、本発明適用多層フィルム又はシートと呼ぶ）

b. 最外層のうち少なくとも一層が、粘着性樹脂（例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体<EVA>）からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

c. 少なくとも一層がポリオレフィン系樹脂からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

d. 少なくとも一層が、厚さ  $25\mu\text{m}$ 、温度  $23^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $65\% \text{RH}$  の条件で測定した酸素透過度が  $100\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$  以下であるガスバリアー性樹脂（例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体<EVOH>、ポリ塩化ビニリデン<PVDC>、ポリアミド系樹脂から選ばれた少なくとも 1 種の樹脂）からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

#### 【 0 0 7 2 】

e. 少なくとも一層がヒートシール性樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体<EVA>、エチレン-アクリル酸エチル共重合体<EEA>、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体<EMMA>、 $\alpha$ -オレフィン共重合体、水添共重合体より選ばれた少なくとも1種の樹脂）からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

f. 最外層以外にある層の少なくとも一層が、接着性樹脂層からなる、上記のいずれか1項記載の多層フィルム又はシート。

g. 上記a～fのいずれかに記載の本発明適用多層フィルム又はシートよりなるストレッチフィルム。

h. 上記a～fのいずれかに記載の本発明適用多層フィルム又はシートよりなる熱収縮性1軸延伸フィルムまたは熱収縮性2軸延伸フィルム。

i. 上記a～fのいずれかに記載の本発明適用多層フィルム又はシートより成形された容器。

#### 【0073】

本発明適用多層フィルム又はシートには必要に応じて、充填剤、安定剤、老化防止剤、耐候性向上剤、紫外線吸収剤、可塑剤、軟化剤、滑剤、加工助剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、発泡剤等を添加することができる。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。これらのうち、安定剤、防止剤、耐候性向上剤、紫外線級吸収剤、滑剤、着色剤、顔料、ブロッキング防止剤、結晶核剤等の添加量に特に制限はないが、物性、経済性のバランスから10重量部以下が好ましく、特に好ましくは5重量部以下である。また、多量に添加することによって効果を発現する材料に付いてはこの限りではない。

本発明適用多層フィルム又はシートにおいて、成分(a)と成分(b)の配合割合は、成分(a)/成分(b)の配合重量比率で100/0～5/95、好ましくは100/0～20/80、更に好ましくは100/0～40/60であることが推奨される。

#### 【0074】

本発明適用多層フィルム又はシートは必要に応じて、コロナ、オゾン、プラズ

マ等の表面処理、防曇剤塗布、滑剤塗布、印刷等を実施することができる。本発明適用多層フィルム又はシートは必要に応じて1軸または2軸等の延伸配向を行うことができる。本発明適用多層フィルム又はシートは必要に応じて、熱、超音波、高周波等の手法による融着、溶剤とによる接着等の手法によるフィルム同士、あるいは他の熱可塑性樹脂等の材料と接合することができる。また食品包装用ストレッチフィルムとして使用する場合には、自動包装機、手動包装機により好適に包装することが可能である。

## 【 0 0 7 5 】

本発明適用多層フィルム又はシートの厚みに特に制限はないが、多層フィルムの場合好ましくは $3\mu\text{m}\sim 0.3\text{mm}$ 、さらに好ましくは $10\mu\text{m}\sim 0.2\text{mm}$ であり、多層シートの場合好ましくは $0.3\text{mm}$ を超え、 $3\text{mm}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ である。ストレッチフィルム用途や熱収縮性を有する1軸延伸フィルムまたは2軸延伸フィルム用途として好適に使用するためには、好ましくは $5\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ である。また、容器としては $100\mu\text{m}$ 以上の厚みがあることが好ましく、真空成形、圧縮成形、圧空成形等の熱成形等の手法により、食品や電気製品等の包装用容器や包装用トレを提供することができる。

## 【 0 0 7 6 】

さらに、本発明適用多層フィルム又はシートは、水添共重合体自身が自己粘着性、接着性のある程度有するが、更に強い自己粘着性が要求される場合には、自己粘着性を有する粘着層を配置した多層フィルム又はシートにすることもできる。また適当な粘着付与剤を適当量添加して用いることもできる。粘着層には好ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)樹脂が用いられる。酢酸ビニルの含量としては $5\sim 25\%$ 重量、メルトフローレシオ(以下、MFRと表記する)が $230^\circ\text{C}$ 、荷重 $2.16\text{kgf}$ の条件で測定した場合、 $0.1\sim 30\text{g/min}$ のものが好ましい。特に好ましくは酢酸ビニルの含量が $10\sim 20\%$ 重量、MFRが $0.3\sim 10\text{g/min}$ のものである。

## 【 0 0 7 7 】

本発明適用多層フィルム又はシートは、物性の改善を目的として他の適当なフ

イルム、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等のフィルムと多層化することができる。ポリオレフィン系樹脂としては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、直鎖低密度ポリエチレン（L-LDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン及び／又はプロピレンとブテン、ヘキセン、オクテン等の $\alpha$ -オレフィンとのブロック、ランダム共重合体、ポリメチルペンテン等を例示することができる。

## 【0078】

本発明適用多層フィルム又はシートを構成するヒートシール層は、加熱及び必要により圧力をかけ、他の樹脂に対する密着性を発現するための樹脂層である。また、必要に応じてヒートシール層に隣接するシール補助層を積層することも可能である。ヒートシール層がその単独層だけでは十分な機能が得られず、押し出し加工性、フィルム形成性に難点があり、また最適シール条件の範囲が狭い場合には、シール補助層を配置することが望ましい。シール層にはポリオレフィン系樹脂を主成分とした組成物を使用することが可能であり、その含量は好ましくは50～100重量%であることが望ましい。シール層に配置されるポリオレフィンとしてはポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ブテン系樹脂が用いられ、特にエチレン系樹脂として、はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が含まれ、 $\alpha$ -オレフィンとして、炭素数3～10までで、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンである。具体的には線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）、線状中密度ポリエチレン（M-LDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）等である。本発明の水添共重合体も含まれる。

## 【0079】

また、ヒートシール強度、剥離感等を調整するために、他の添加剤を用いることもできる。また、耐熱性が要求される場合には、ナイロン系樹脂及びエチレン-エステル共重合体を使用することが可能であり、例としてはエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、エ

チレンーメタクリル酸メチル共重合体 (EMMA) などが挙げられる。シール補助層を用いる場合、シール層を構成する樹脂の結晶融点は、シール補助層を構成する樹脂の結晶融点より高いことが好ましい。

接着力が充分でない場合、接着層を層間に配置してもよい。接着層としては、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などで変性されたオレフィン共重合体のような熱可塑性重合体の不飽和カルボン酸変性物もしくは該酸変成物の金属変成物など、並びにこれらを含む混合物、熱可塑性ポリウレタンエラストマーのブレンド樹脂などが挙げられる。この層の通常の厚みは目的、用途等により制限はないが、好ましくは  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは  $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$  である。

#### 【0080】

本発明適用多層フィルム又はシートに使用可能なガスバリアー性樹脂は、例えば厚み  $25 \mu\text{m}$  のフィルムとしたときに  $23^\circ\text{C}$  (相対湿度  $65\%$  下) での酸素透過度が  $100 \text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$  以下であり、好ましくは  $50 \text{ cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$  以下である。また、本発明適用多層フィルム又はシートに使用可能なガスバリアー性樹脂としては塩化ビニリデン共重合体 (PVDC)、エチレン／ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、メタキシリレンジアミンより生成されるポリアミドなどの芳香族ナイロン及び非晶質ナイロン、ポリアクリロニトリル等、アクリロニトリルを主成分とする共重合体を例示することができる。

#### 【0081】

また塩化ビニリデン共重合体を主体とし、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの不飽和酸のアルキルエステルとの共重合体、または MBS 樹脂の少なくとも 1 種の共重合体などの混合樹脂組成物、ケン化度が  $95$  モル%以上のエチレンとビニルアルコール共重合体を主体とし、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレンと酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸エステル共重合体、ケン化度が  $95$  モル%未満のエチレンとビニルアルコール共重合体などとの混合樹脂組成物、前記芳香族ナイロンや非晶質

ナイロンと脂肪族ナイロンなどとの混合樹脂組成物も含まれる。また、特に柔軟性が必要な場合にはエチレン／ビニルアルコール共重合体系が選択される。

## 【 0 0 8 2 】

ガスバリアー層の厚みは、包装する対象物、目的に応じて選択可能であって特に制限はないが、一般に好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。例えばポリ塩化ビニリデンと共押出しする場合には、その層の厚みは熱安定性と耐低温性の点からフィルム全体の30%以下であるのが望ましい。ガスバリアー樹脂と多層化されたフィルム又はシート、或いは該多層フィルム又はシートより成形された容器を使用することにより、本発明で規定する水添共重合体等が有する特徴と、酸素バリアー性を併せ持つ優れた多層フィルム又はシート或いは容器を得ることができる。酸素バリアー性を付与することにより、包装された食品、精密機器等の内容物の劣化、腐敗、酸化等の品質の低下を低減する事が可能となる。ガスバリアー層とこれに隣接する層の接着性を向上する必要がある場合には、接着性樹脂層をその間に介在させることも可能である。

## 【 0 0 8 3 】

本発明適用多層フィルムが、熱収縮性フィルムである場合は、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ における特定の温度において、その熱収縮率が、縦、横少なくとも一方の値で、 $20 \sim 200\%$ であることが好ましい。 $20\%$ 未満では低温収縮性が不十分となり、シュリンク処理後に、シワやタルミが生じる原因となりやすく、一方 $200\%$ を越えると保管中に収縮を生じて寸法が変化することもある。

本発明適用多層フィルム又はシートを製造するためには、一般にインフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いる共押出し法、押出しコーティング法（押出しラミネート法ともいう）などの成形方法を採用することができる。またこれらの装置を用いて得た多層または単層フィルム又はシートを用いてドライラミネート法、サンドラミネート法、ホットメルトラミネーション法等公知の技術で目的とする多層フィルム又はシートを製造することも可能である。

## 【 0 0 8 4 】

本発明適用多層フィルムが熱収縮フィルムの場合、その製造方法に特に制限は無く、公知の延伸フィルム製造方法等により得ることができる。例えば、Tダイ法、チューブラー法、インフレーション法等で押出したシートまたはフィルムを、1軸延伸、2軸延伸、多軸延伸等の延伸法により得ることができる。1軸延伸の例としては、押出シートを押出方向と直交する方向にテンターで延伸する方法、押出チューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等を挙げることができる。2軸延伸の例としては、押出シートを、押出方向にロールで延伸した後、押出方向と直交する方向にテンター等で延伸する方法、押出チューブ状フィルムを、押出方向及び円周方向に同時または別々に延伸する方法等が挙げられる。また、必要に応じて、ヒートセット、コロナ処理、プラズマ処理等の後処理を行っても良い。

## 【 0 0 8 5 】

さらに、本発明適用多層フィルム又はシートは少なくともその一つの層が架橋されていてもよい。架橋処理としては、電子線、 $\gamma$ 線、パーオキサイド等従来の公知の方法が用いられる。また、架橋処理後に積層を行ってもよい。

本発明適用多層フィルム又はシートの具体的用途は、特に限定されないが、包装用フィルム、バッグ、パウチ等に使用することができる。ストレッチ性を有する多層フィルムの場合は、特に食品包装用ストレッチフィルム、パレットストレッチフィルム、保護フィルム等に好適に使用することができる。バリアー性フィルムの場合は、食品、飲料、精密機器、医薬品等の包装用に使用することができる。熱収縮性フィルムの場合は、シュリンク包装、シュリンクラベル結束等に使用することができる。

## 【 0 0 8 6 】

## 〔建築材料〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を建築材料（以下、本発明適用建築材料と呼ぶ）として利用でき、優れた耐磨耗性、耐傷付き性等の特性を持ち、特に、床材、壁材、天井材、シーリング材として好適である。本発明適用建築材料は、発砲体構造を

有する成型品としても利用できる。

本発明適用建築材料において、成分 (a) と成分 (b) の配合割合は、成分 (a) / 成分 (b) の配合重量比率で 1 0 0 / 0 ~ 5 / 9 5、好ましくは 9 5 / 5 ~ 1 0 / 9 0、更に好ましくは 9 5 / 5 ~ 2 0 / 8 0 であることが推奨される。

本発明適用建築材料には、充填剤として前述の成分 (j) を使用することができる。また難燃剤 (以下、成分 (1) とも呼ぶ。) としては、臭素含有化合物が主なハロゲン系難燃剤、芳香族系リン含有化合物が主なリン系難燃剤、金属水酸化物が主な無機系難燃剤等の難燃剤があげられる。

#### 【 0 0 8 7 】

ハロゲン系難燃剤としては、テトラブロモエタン、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ヘキサブロモシクロドデカン、トリブロモネオペンチルアルコール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエタン、トリス (トリブロモフェノキシ) S トリアジン、トリス (2, 3-ジブロモプロピル) イソシアヌレート、ビス (トリブロモフェノキシ) エタン、エチレンビス (テトラブロモフタルイミド)、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモ・エチルベンゼン、ヘキサブロモ・ピフェニル、デカブロモジフェニル・オキシド、ペンタブロモクロロ・シクロヘキサン、テトラブロモビスフェノール A ハロゲン化物、テトラブロモビスフェノール A カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノール A ・ビスフェノール A オリゴマー、テトラブロモビスフェノール S、トリス- (2, 3-ジブロモプロピル-1-) イソシアヌレート、2, 2-ビス- [4- (2, 3-ジブロモプロポキシ) -3, 5-ジブロモフェニル] -プロパン、ハロゲン化エポキシ樹脂、アンチモニー・シリコ・オキシド、水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛、トリス (クロロエチル) ホスフェート、トリス (モノクロロプロピル) ホスフェート、トリス (ジクロロプロピル) ホスフェート、ビス (2, 3-ジブロモプロピル) ホスフェート、トリス (2-ブロモ-3-クロロプロピル) ホスフェート、トリス (ブロモ・クレジル) ホスフェート、トリス (トリブロモフェニル) ホスフェート、トリス (ジブロモフェニル) ホスフェート、トリス (トリブロモネオペンチル) ホスフェート、ジエチル-N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) アミノメチルホスフェート、ハロゲン化磷酸エス



テル、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、パークロロシクロペンタデカノン、テトラブロモビスフェノールA、テトラブROM無水フタル酸、ジブロモネオペンチルアルコール、トリブロモフェノール、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、クロレント酸、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、無水クロレント酸、テトラクロロ無水フタル酸等を例示することができる。

## 【0088】

本発明で用いる場合においては、実質的にハロゲンを含まない難燃剤が好ましく、下記のもので例示される。リン系難燃剤として、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、トリアリルホスフェート等及びその縮合体、リン酸アンモニウムおよびその縮合体、ジエチルN,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノメチルホスホネート等を例示することができる。その他、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、カオリン・クレイ、炭酸カルシウム、明ばん石、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、ホスフェイト化合物、赤リン、グアニジン化合物、メラミン化合物、3酸化アンチモン、5酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、シリコーン樹脂、等が実質的にハロゲンを含まない難燃剤として例示することができる。

## 【0089】

近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレイ、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を好適な無機難燃剤として例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低い、他の難燃剤と併用することで相乗的に優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。本発明適用建築

材料に使用する充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

充填剤及び／又は難燃剤の添加量としては、本発明適用建築材料用組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%である。これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

#### 【0090】

本発明適用建築材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明適用建築材料は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

#### 【0091】

架橋剤としては、前述の成分(e)の有機過酸化物、成分(f)の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

更に本発明適用建築材料は発泡成形体に加工して使用することもでき、本発明に適用可能な発泡方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡

剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。発泡剤としては、前述の成分(k)を使用することができる。発泡剤の配合量は、本発明の水添共重合体等あるいは重合体組成物100重量部に対して0.1～8重量部、好ましくは0.3～6重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

## 【0092】

本発明適用建築材料は、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品等多種多様の成形品として活用できる。また、本発明適用建築材料は、成形品の表面に必要な応じて外観性向上、耐摩耗性、耐候性、耐傷つき性等向上等を目的として、印刷、塗装、シボ等の加飾等を行うことができる。

本発明適用建築材料は、オレフィン系モノマーのみからなる樹脂に比べ、本来優れた印刷性、塗装性を有するが、更に印刷性、塗装性等を向上させる目的で表面処理を行うことが可能である。表面処理の方法としては、特に制限は無く、物理的方法、化学的方法等を使用可能であり、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、酸・アルカリ処理等を挙げることができる。これらのうち、コロナ放電処理が実施の容易さ、コスト、連続処理が可能等の点から好ましい。

## 【0093】

本発明適用建築用材料は、床材、壁材、天井材等のように、フィルム、シート、タイル、ボード等の平面構造を有する場合、単層構造、多層構造何れも可能である。他の形状についても必要に応じ多層構造とすることができる。多層構造の場合には、組成、組成分布、分子量、分子量分布等の異なる本発明の水添共重合体等、充填剤、難燃剤の種類、配合量の異なる本発明の重合体組成物、他の樹脂成分、材料等を各層に使用することができる。

本発明適用建築材料の使用形態に特に制限はないが、床材、壁材、天井材については、コンクリート、金属、木材等の構造材料を被覆し、最外層部分の被覆材料として使用することも可能である。本発明適用建築用材料のうち、床材、壁材

、天井材は、シート、フィルム、タイル、ボード等の形状で提供され、接着剤、粘着材、釘、ねじ等の手法により構造材等基材に接合されるものである。また本発明適用建築材料のうち、シーリング材は、密閉性を向上させるための例えばガスケット等として提供されるものである。具体的用途としては、一般住宅、オフィスビル、商業施設、公共施設等において、タイル等床材、内壁材、天井内壁材、窓枠ガスケット等を挙げることができる。

## 【0094】

## 〔制振、防音材料〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を制振、防音材料（以下、本発明適用制振、防音材料と呼ぶ。）として利用でき、柔軟性にとみ、優れた制振性、防音性、耐磨耗性、耐傷付き性、強度等の特性を有する。

本発明適用制振、防音材料には、充填剤として前述の成分（j）を使用することができる。また難燃剤（以下、成分（1）とも呼ぶ。）としては、臭素含有化合物が主なハロゲン系難燃剤、芳香族系リン含有化合物が主なリン系難燃剤、金属水酸化物が主な無機系難燃剤等の難燃剤があげられる。具体的には前述の成分（1）が使用できる。

## 【0095】

近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレー、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を好適な無機難燃剤として例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低い、他の難燃剤と併用することで相乗的により優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。本発明適用制振、防音材料に使用する充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

充填剤及び／又は難燃剤の添加量としては、本発明適用制振、防音材料用組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%である。これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

## 【0096】

本発明適用制振、防音材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明適用制振、防音材料は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

## 【0097】

架橋剤としては、前述の成分(e)の有機過酸化物、成分(f)の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

更に本発明適用制振、防音材料は発泡成形体に加工して使用することもでき、本発明に適用可能な発泡方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡材料とすることにより、軽量

化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。発泡剤としては、前述の成分(k)を使用することができる。発泡剤の配合量は、本発明の水添共重合体等或いは重合体組成物100重量部に対して0.1～8重量部、好ましくは0.3～6重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。本発明適用制振、防音材料は、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品等多種多様の成形品として活用できる。

## 【0098】

また、本発明適用制振、防音材料は、成形品の表面に必要な応じて外観性向上、耐摩耗性、耐候性、耐傷つき性等向上等を目的として、印刷、塗装、シボ等の加飾等を行うことができる。本発明適用制振、防音材料は、オレフィン系モノマーのみからなる樹脂に比べ、本来優れた印刷性、塗装性を有するが、更に印刷性、塗装性等を向上させる目的で表面処理を行うことが可能である。表面処理の方法としては、特に制限は無く、物理的方法、化学的方法等を使用可能であり、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、酸・アルカリ処理等を挙げることができる。これらのうち、コロナ放電処理が実施の容易さ、コスト、連続処理が可能等の点から好ましい。

## 【0099】

本発明適用制振、防音材料は、床材、壁材、天井材等のように、フィルム、シート、タイル、ボード等の平面構造を有する場合、単層構造、多層構造何れも可能である。他の形状についても必要に応じ多層構造とすることができる。多層構造の場合には、組成、組成分布、分子量、分子量分布等の異なる本発明の水添共重合体等、充填剤、難燃剤の種類、配合量の異なる本発明の重合体組成物、他の樹脂成分、材料等を各層に使用することができる。互いに異なる複数の共重合体を積層することにより、広い温度範囲での制振、防音性能を発揮することができる。

## 【0100】

## 〔複層成形品〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又

は難燃剤を配合した組成物を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせて複層成形品（以下、本発明適用複層成形品と呼ぶ。）として利用できる。

本発明適用複層成形品は、本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物（例えば、上記の〔補強性充填剤配合物〕、〔動架橋物〕、〔建築材料〕で説明したものと同様の組成物）を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体（具体的には、成分（b）と同じものが使用できる）と共押出することにより製造した複層シートを熱成形した複層成形品、或いは上記〔多層フィルム・シート〕を熱成形した複層成形品である。

#### 【0101】

共押出法は、2台以上の押出機を使用し、一方の1台以上の押出機に本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を投入し、他方の1台以上の押出機に熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を投入して複層シートを製造し、この複層シートを熱成形、例えば真空成形、圧空成形して複層成形品を得るものである。共押出用ダイとしてはマルチマニホールダイ、コンバイニング、アダプターダイ、マルチスロットダイなどが使用される。マルチマニホールダイ等を使用して複層中空成形品、多層チューブ状成形品を得ることもできる。

#### 【0102】

本発明適用複層成形品において、共押出に使用される熱可塑性樹脂として好適なものは、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、本発明で使用するビニル芳香族化合物の重合体、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（MBS）、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマー

や塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂などが挙げられる。

#### 【0103】

また、共押出に使用されるゴム状重合体として好適なものは、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、ブタジエンゴムの水素添加物、スチレン-ブタジエンゴムの水素添加物（但し本発明の水添共重合体とは異なる）などが挙げられる。熱可塑性樹脂やゴム状重合体は単独で使用しても良く、また2種類以上の混合物として使用してもよい。

本発明適用複層成形品は、自動車の内外装部品、家具部品、家電・OA機器関連部品、食品包装材料・容器、医療用材料などに利用できる。特に、多層チューブ状成形品は、医療用チューブ（例えば血液回路チューブ、点滴用輸液チューブ、カテーテルなど）、ガーデンホース類などの家庭用ホース、チューブ、自動販売機用チューブなどに利用できる。

#### 【0104】

##### 〔複層射出成形品〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせ



て複層射出成形品（以下、本発明適用複層射出成形品と呼ぶ。）として利用できる。本発明適用複層射出成形品は、金属部品と組み合わせて複層射出成形品を得ることもできる。

本発明適用複層射出成形品は、本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物（例えば、上記の〔補強性充填剤配合物〕、〔動架橋物〕、〔建築材料〕で説明したものと同様の組成物）を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体（具体的には、成分（b）と同じものが使用できる）と二色射出成形法や複層インサート射出成形法にて成形した複層射出成形品である。

#### 【 0 1 0 5 】

本発明適用複層射出成形品は、2台以上の射出成形機を使用し、一方の1台以上の射出成形機に本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を投入し、他方の1台以上の射出成形機に熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を投入して、最初に後者を一部分成形しておき、次にこれを前者を射出成形する金型にインサートして、残りの部分へ前者を射出成形して一体化させたものである。

本発明適用複層射出成形品を成形するには、二色射出成形機、インサート射出成形機を単独又は組み合わせて使用することができる。二色射出成形機としては、一般的なコアバック方式金型を装着したものや、DC型機と呼ばれる金型が180度回転するタイプのものが好ましい。インサート射出成形機としては、堅型のシステム成形機、つまり自動インサート装置、製品取出し装置を備えた、前処理、後加工も含めた複合自動成形機等が好ましい。

#### 【 0 1 0 6 】

本発明適用複層成形品において、共押出に使用される熱可塑性樹脂として好適なものは、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、本発明で使用するビニル芳香族化合物の重合体、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂（ABS）、メタク

リル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹脂 (MBS)、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂などが挙げられる。

## 【0107】

また、共押出に使用されるゴム状重合体として好適なものは、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、ブタジエンゴムの水素添加物、スチレン-ブタジエンゴムの水素添加物（但し本発明の水添共重合体とは異なる）などが挙げられる。熱可塑性樹脂やゴム状重合体は単独で使用しても良く、また2種類以上の混合物として使用してもよい。

本発明適用複層成形品に用いられる金属部品の材質、形状には特に制限はない。代表的なものは鉄、ステンレス、銅、真ちゅう、ニッケル等でできた部品、例えばボルト、金属芯等が含まれる。

本発明適用複層成形品は相互の密着性が良く、自動車の内外装部品、家具部品、家電・OA機器関連部品などに幅広く利用できる。

## 【 0 1 0 8 】

## 〔電線被覆材料〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を電線被覆材料（以下、本発明適用電線被覆材料と呼ぶ。）として利用でき、電気絶縁性、可とう性、皮むき性に優れた電線被覆材料として電線、電力ケーブル、通信ケーブル、送電用ケーブルに好適である。

本発明適用電線被覆材料には、充填剤として前述の成分（j）を使用することができる。また難燃剤（以下、成分（1）とも呼ぶ。）としては、臭素含有化合物が主なハロゲン系難燃剤、芳香族系リン含有化合物が主なリン系難燃剤、金属水酸化物が主な無機系難燃剤等の難燃剤があげられる。具体的には前述の成分（1）が使用できる。

## 【 0 1 0 9 】

近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレー、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を好適な無機難燃剤として例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低い、他の難燃剤と併用することで相乗的に優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。本発明適用電線被覆材料に使用する充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

充填剤及び／又は難燃剤の添加量としては、本発明適用電線被覆材料用組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%である。これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

## 【 0 1 1 0 】

本発明適用電線被覆材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ペヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0111】

本発明適用電線被覆材料は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。架橋物は、架橋する前のもの比べて、繰返しインパルスによる絶縁破壊電圧の低下がさらに改良され、しかも絶縁破壊が生じるまでの繰返しインパルスの印加回数がさらに延長される。

架橋剤としては、前述の成分(e)の有機過酸化物、成分(f)の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

#### 【0112】

更に本発明適用電線被覆材料は発泡成形体に加工して使用することもでき、本発明に適用可能な発泡方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。発泡剤としては、前述の成分(k)を使用することができる。発泡剤の配合量は、本発明の水添共重合体等あるいは重合体組成物100重量部に対して0.1～8重量部、好ましくは0.3

～6重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

【0113】

〔高周波融着性組成物〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等は、高周波又はマイクロ波による融着が可能な下記の高周波融着性組成物（以下、本発明適用高周波融着性組成物と呼ぶ。）として利用できる。

a. 成分（a）100重量部、成分（m）エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、および分子鎖中に水酸基を有する化合物、からなる群から選ばれる少なくとも一種1～50重量部、からなる高周波融着性組成物。

b. 成分（a）100重量部、成分（m）とは異なる成分（b）5～150重量部、成分（m）1～50重量部、からなる高周波融着性組成物。

【0114】

本発明適用高周波融着性組成物に用いる前記エチレンーアクリル酸エステル共重合体は、得られる組成物の柔軟性や、シール性、特に高周波ウェルダー適性、押出し加工性などの点でアクリレート含有率が5重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは5～20重量%である。

本発明適用高周波融着性組成物に用いる、前記エチレンーアクリル酸エステル共重合体に使用されるアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられるが、最も好ましいのはエチルアクリレートである。

一方、本発明適用高周波融着性組成物に用いる前記エチレンー酢酸ビニル共重合体は、前記エチレンーアクリル酸エステル共重合体の場合と同様の特性達成のため、酢酸ビニル含有率が5重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは5～20重量%であることが望ましい。

また、分子鎖中に水酸基を有する化合物としては、多価アルコール化合物、フェノール化合物、ビニルアルコール系樹脂、エポキシ基含有化合物、両末端水酸基含有樹脂および水酸基グラフトポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。

【0115】

上記のうち、多価アルコール化合物とは、分子内に2個以上の水酸基を有するものをいい、その具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、3,4-ヘキサジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、無水エンネアヘプチトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンチトール類（リビトール、アラビニトール、D-アラビニトール、L-アラビニトール、D, L-アラビニトール、キシリトール等）、ヘキシトール類（アリトール、ダルシトール、ガラクトシトール、グルシトール、D-グルシトール、L-グルシトール、D, L-グルシトール、D-マンニトール、L-マンニトール、D, L-マンニトール、アルトリトール、D-アルトリトール、L-アルトリトール、D, L-アルトリトール、イジトール、D-イジトール、L-イジトール等）、テトリトール類（エリトリトール、スレイトール、D-スレイトール、L-スレイトール、D, L-スレイトール）、マルチトール、ラクチトール等を例示することができる。これらの中でも、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール類、グリセリン、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

## 【0116】

フェノール化合物とは、分子内に1個または2個以上の水酸基を有する芳香族化合物をいい、その具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ジメチロールフェノール、ピロガロール、フロログルシン等を例示することができる。これらの中でも、カテコール、ジメチロールフェノールなどの2価フェノールまたはピロガロールなどの3価フェノールが好ましい。

## 【0117】

ビニルアルコール系樹脂は、酢酸ビニル樹脂を苛性ソーダ、苛性カリなどを用いて鹼化反応することにより得られるポリビニルアルコール樹脂（以下「PVA」という）またはエチレン、プロピレンに代表される $\alpha$ -オレフィンと酢酸ビニ

ル共重合体を鹼化反応して得られる $\alpha$ -オレフィン-酢酸ビニル共重合体鹼化物樹脂が挙げられる。通常、重合が容易なことから、 $\alpha$ -オレフィン成分としてエチレンが用いられており、得られたエチレン-酢酸ビニル樹脂をポリビニルアルコール樹脂と同様に鹼化反応により得られるエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂（以下「EVOH」という）がよく知られている。

## 【0118】

上記PVAに関しては、多くのものが市販されており、これらを使用することができる。市販品の例としては、（株）クラレより「商品名：ポパール」、日本合成化学（株）より「商品名：ゴーセノール」がある。また、EVOHとしては、エチレン含有量15～90モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるケン化度30～100%の重合体が好ましい。これに相当する市販品の例としては、（株）クラレ「商品名：エパール」、日本合成化学（株）「ソアノール」などがある。

## 【0119】

両端水酸基含有樹脂とは、ポリブタジエン、ポリイソプレンおよび石油樹脂等の両末端にヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基を含む水素化物をいう。分子量としては、10,000以下のものである。好ましくは、5,000以下のものが好適である。両端水酸基含有樹脂については、市販されているものが使用できる。市販品の例としては、三菱化成（株）製「商品名：ポリテールH」、出光石油化学（株）製「商品名：エポール」等が挙げられる。水酸基グラフトポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレンなどのポリオレフィンに有機過酸化物などを使用して水酸基をグラフトさせたグラフト変性ポリオレフィンをいう、これらの市販品としては、三洋化成（株）製「商品名：ユーメックス」が挙げられる。

これら、（m）成分は、単独で使用しても良く、また、2種類以上の混合物として使用してもよい。

## 【0120】

本発明適用高周波融着性組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用

いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他の添加剤、或いはこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【 0 1 2 1 】

本発明適用高周波融着性組成物は柔軟性、耐磨耗性、耐傷付き性に優れ、かつ高周波またはマイクロ波による融着が可能である。本発明適用高周波融着性組成物は、そのまま、或いは各種添加剤を配合した組成物として、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、不織布や繊維状の成形品等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、自動車部品・工業部品・家庭用品・玩具等の素材、履物用素材などの用途分野において高周波融着させて利用できる。

#### 【 0 1 2 2 】

##### 〔スラッシュ成形材料〕

上記で述べた成分（a）の水添共重合体等と成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物をスラッシュ成形材料（以下、本発明適用スラッシュ成形材料と呼ぶ。）として利用でき、インストルメントパネルなどの自動車内装用の表皮などの表皮材用の材料として加工性、耐傷つき性に優れたスラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、およびそれらよりなる表皮材を提供する。

本発明適用スラッシュ成形材料における成分（b）の配合量は、成分（a）／成分（b）の配合重量比率で、50～97／50～3、好ましくは70～95／



30～5、更に好ましくは80～90/20～10であることが推奨される。

本発明適用スラッシュ成形材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

#### 【0123】

本発明適用スラッシュ成形材料としては、成形加工性を維持し、耐熱性に優れるため、成分(a)と成分(b)から構成される重合体組成物を、有機過酸化物等の架橋剤を用いて架橋するのが好ましい。この架橋体のゲル分率は、50～98%であることが好ましく、さらには70～95%の範囲であることが好ましい。ここでゲル分率は、例えば架橋した重合体組成物5mg(W1とする)を試料瓶に入れて、その中にトルエン50mlを加えアルミブロックバスを用いて120℃にて12時間抽出を行い、その後、ステンレス金網でろ過して金網上の未溶解分を105℃にて5時間乾燥して秤量し(W2とする)、次式に従い求めた値である。

$$\text{ゲル分率} = (W2 / W1) \times 100$$

#### 【0124】

架橋剤は、重合体組成物に架橋構造を導入させて耐熱性を付与する目的で使用されるものであり、前述の成分(e)の有機過酸化物、成分(f)の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用することができる。有機過酸化物等の架橋剤の使用量は、通常重合体組成物100重量部に対し、0.1～7重量部、好ましくは、0.5～5重量部であり、架橋助剤の使用量は、重合体組成物100重量部に対し、通常0.03～5重量部、好ましくは、0.05～4重量部である。

架橋構造を導入するには、例えば、重合体組成物と有機過酸化物等の架橋剤と、さらに必要に応じて、架橋助剤とをドライブレンドしたのち、加圧ニーダーを用いて120～230℃で熔融混練するか、2軸押出機で連続的に熔融混練する方法などが挙げられる。

#### 【0125】

本発明適用スラッシュ成形材料は、平均粒径が50～500μmのパウダーと

することが好ましく、さらに好ましくは、 $60 \sim 450 \mu\text{m}$ である。このようなパウダーは、上記で得られた重合体組成物をターボミル、ピンミル、ハンマーミルなどの粉砕機を用いて微粉砕して得ることができる。この際、通常では常温粉砕であるが、冷媒や冷却設備を使用して $-60^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に冷却して機械粉砕することができる。平均粒径 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ のパウダーとすることにより、パウダー流動性が良く、ピンホールが無く、表面の平滑な成形品が得られる。 $50 \mu\text{m}$ 未満では、パウダーの流動性が悪く、成形品の表面外観が劣り、一方 $500 \mu\text{m}$ を超えると、成形溶融性が劣り、ピンホールの発生が生じる傾向がある。

#### 【 0 1 2 6 】

本発明においては、本発明適用スラッシュ成形材料を、例えば、圧縮成形、ロール成形、押出成形、射出成形などの各種成形加工法に供するか、上記組成物を粉砕して得られたパウダーを、パウダースラッシュ成形に供することにより表皮材を得ることができる。ここで、パウダースラッシュ成形とは、例えば、スラッシュ成形材料のパウダーを、一軸回転ハンドルの付いた一軸回転パウダースラッシュ成形装置に取り付けたステンレス製角形容器に投入し、次いでこの容器の上部に、予め $180 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 280^{\circ}\text{C}$ に加熱した、所定形状の電鍍金型を取り付け、一軸回転ハンドルを回転させて、上記容器と電鍍金型を同時に左右に数回、回転を繰り返し、その後、電鍍金型を木ハンマーなどで数回たたき、過剰のパウダーを払い落とし、次いで容器から電鍍金型を外し、 $250 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 430^{\circ}\text{C}$ の加熱炉中で $5 \sim 60$ 秒、好ましくは $10 \sim 30$ 秒、加熱溶融した後、水冷し、金型より成形品を取り出す成形方法である。

本発明適用スラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、およびそれらよりなる表皮材は、自動車内装材であるインストルメントパネル、天井、ドア、座席シート、ピラー、ステアリングホイール、取手など、家具、雑貨、家屋の内張りなどの表皮材として有用である。

#### 【 0 1 2 7 】

##### 〔粘接着性組成物〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹

脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物を粘着付与剤（以下、成分（n）とも呼ぶ）と配合することにより粘接着性組成物（以下、本発明適用粘接着性組成物と呼ぶ。）として利用でき、粘着力等の粘着特性のバランス性能や高温加熱下における溶融粘度安定性に優れる特性を生かして、下記のような用途に活用できる。

a. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする粘着性テープ。

b. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする粘着性シートまたはフィルム。

c. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする粘着性ラベル。

d. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする表面保護シートまたはフィルム。

e. 本発明適用粘接着性組成物を含有する接着剤。

#### 【 0 1 2 8 】

本発明適用粘接着性組成物を構成する成分（n）としては、種類は特に限定はなく、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン－フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂が挙げられ、これらの粘着付与剤は2種類以上混合して使用して良い。粘着付与剤の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）に記載されたものが使用できる。粘着付与剤の使用量としては、成分（a）成分100重量部に対して20～400重量部、好ましくは50～350重量部の範囲で使用される。その使用量が20重量部未満では、粘接着性組成物の粘着性を付与しにくく、また、400重量部を超えると粘接着性組成物の軟化点の低下を起こし、いずれの場合も粘接着性特性を損ねる傾向を生じる。

#### 【 0 1 2 9 】

また本発明適用粘接着性組成物は、公知のナフテン系、パラフィン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルを軟化剤として使用することができる。具体的

な軟化剤としては、前記の成分 (i) が挙げられる。軟化剤を添加することにより、粘接着性組成物の粘度が低下するので加工性が向上するとともに、粘着性が向上する。軟化剤の使用量は成分 (a) 100 重量部に対して 0～200 重量部の範囲で使用するのが好ましい。200 重量部を超えると粘接着性組成物の保持力を著しく損ねる傾向を生じる。

## 【0130】

更に、本発明適用粘接着性組成物において、必要により、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤を添加することも出来る。酸化防止剤としては、例えば 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)]アクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール-テトラキス( $\beta$ -ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げることができる。

## 【0131】

また、光安定剤としては、例えば 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げるこ

ができる。

#### 【 0 1 3 2 】

更に上記の安定剤以外に、本発明適用粘接着性組成物には必要により、ベンガラ、二酸化チタンなどの顔料；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、などのワックス類；無定形ポリオレフィン、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレンーイソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム、及びスチレンーブタジエン系ブロック共重合体、スチレンーイソプレン系ブロック共重合体及びこれらの水添ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。

#### 【 0 1 3 3 】

本発明適用粘接着性組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、公知の混合機、ニーダーなどで、加熱下で均一混合する方法で調製される。

本発明適用粘接着性組成物は、良好な溶融粘度、粘着力を示し、また溶融粘度変化率も小さく粘接着特性において優れたバランス性能を有する。これらの特徴を生かして各種粘着テープ・ラベル類、感圧性薄板、感圧性シート、表面保護シート・フィルム、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、タイル固定用裏糊、接着剤などに利用でき、特に粘着性テープ用、粘着性シート・フィルム用、粘着性ラベル用、表面保護シート・フィルム用、接着剤用として有用である。

#### 【 0 1 3 4 】

##### 〔アスファルト組成物〕

上記で述べた本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物をアスファルト（成分（○）とも呼ぶ）と配合することによりアスファルト組成物（以下、本発明適用アスファルト組成物と呼ぶ。）として利用でき、伸度、高温貯蔵安定性等のアスファルト特性バランスの良好な特性を生かして、下記のような用途に活用できる。

a. 本発明適用アスファルト組成物からなることを特徴とする道路舗装用アスファルト組成物。

b. 本発明適用アスファルト組成物からなることを特徴とするルーフィング・防水シート用アスファルト組成物。

c. 本発明適用アスファルト組成物からなることを特徴とするシーラント用アスファルト組成物。

#### 【0135】

本発明適用アスファルト組成物に使用される成分(o)のアスファルトは、石油精製の際の副産物(石油アスファルト)、または天然の産出物(天然アスファルト)として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したものなどを挙げることができ、その主成分は瀝青(ピチューメン)と呼ばれるものである。具体的には、ストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト、アスファルト乳剤などを使用することができる。これらは混合して使用しても良い。

本発明適用アスファルト組成物において好ましいアスファルトは、針入度が30～300、好ましくは40～200、更に好ましくは45～150のストレートアスファルトである。本発明適用アスファルト組成物において、成分(a)の配合割合は、アスファルト100重量部に対して0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部、更に好ましくは3～20重量部である。

#### 【0136】

本発明適用アスファルト組成物には必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。これらの添加剤には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ガラス繊維、ガラスビーズ等の無機充填剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与樹脂である。

## 【0137】

また、アタクチックポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系樹脂、低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、及び本発明以外のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体又はその水添物、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体又はその水添物等の合成ゴム、イオウ等の加硫剤、加硫助剤、その他の増量剤あるいはこれらの混合物が挙げられる。特に、本発明適用アスファルト組成物が道路舗装用として用いられる場合には、通常鉱物質の碎石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。

## 【0138】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、水添反応に用いた水添触媒は下記の方法で調製した。

## (1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス ( $\eta$  5-シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む  $n$ -ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。

## (2) 水添触媒 II

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス ( $\eta$  5-シクロペンタジエニル) チタニウムジ- ( $p$ -トリル) 40 ミリモルと分子量が約 1,000 の 1,2-ポリブタジエン (1,2-ビニル結合量約 85%) 150 グラムを溶解した後、 $n$ -ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに  $n$ -ブタノール 40 ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。

## 【0139】

また以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は次のようにして行っ

た。

#### A. 共重合体の特性

##### 1) スチレン含有量

紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

##### 2) ポリスチレンブロック含量

水添前の共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の四酸化オスミウム酸法で測定した。

また、水添した重合体からポリスチレンブロック含量を測定する場合は、水添後の共重合体を用い、核磁気共鳴装置（日本電子社製、JMN-270WB）を使用して、Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法に準じて測定した。

#### 【0140】

試料は、共重合体 30 mg を 1 g の重クロロホルムに溶解して  $^1\text{H-NMR}$  を測定した。

ポリスチレンブロック含有量 (Ns) は、全積算値に対する化学シフト 6.9 ~ 6.3 ppm の積算値の比率から求めた。計算方法を下記に示す。その後、式 (F) を用いて (Os) 値を算出した。

- ・ブロック St 強度: (6.9 ~ 6.3 ppm) 積算値 / 2
- ・ランダム St 強度: (7.5 ~ 6.9 ppm) 積算値 - 3 (ブロック St 強度)
- ・EB 強度: 全積算値 - 3 { (ブロック St 強度) + (ランダム St 強度) } / 8

ポリスチレンブロック含有量 (Ns)

$$= 104 (\text{ブロック St 強度}) / [104 \{ (\text{ブロック St 強度}) + (\text{ランダム St 強度}) \} + 56 (\text{EB 強度})]$$

#### 【0141】

##### 3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。



## 4) 分子量及び分子量分布

GPC〔装置は、ウォーターズ製〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比である。

## 5) 組成分布VAD

上記GPCを用いて測定した。検知器として示差屈折計を用いて分子量及び分子量分布を測定すると同時に、検知器として紫外吸光光度計を用いて分子量により分別された各フラクション中の共重合体のビニル芳香族化合物含有量を測定し、その結果を用いて算出した。組成分布VADは、重量平均分子量の1/2の分子量を有する成分のビニル芳香族化合物含有量V1と重量平均分子量の2倍の分子量を有する成分のビニル芳香族化合物含有量V2との差（ $VAD = V1 - V2$ ）である。

【0142】

## 6) 結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

DSC〔マックサイエンス社製、DSC3200S〕で測定した。室温から30℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、その後10℃/分の降温速度で-100℃まで降温して結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが出る温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

## 7) 変性率

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記4のポリスチレン系ゲル（昭和電工製：Shodex）のGPCと、シリカ系カラムGPC（デュポン社製Zorbax）の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

【0143】

## B. 水添共重合体等の物性

## 1) 柔軟性

J I S - K - 6 2 5 1 に準拠して引張特性を測定し、100%延伸時の応力（以下、100%M<sub>o</sub>と呼ぶ）を柔軟性の指標とした。100%M<sub>o</sub>が小さいほど柔軟性が良好である。

## 2) 耐打痕性

先端が長さ10mm、幅1mmの長方形で、重さが500gのくさびを高さ10cmから厚さ2mmのシートに落下させてできたシート上の傷を、表面粗さ形状測定器（（株）東京精密社製）を用い、レーザー光で走査して傷深さ（単位μm）を測定した。

## 3) 耐傷付き性

J I S - K - 5 4 0 0 の鉛筆引っかき試験に準拠して、圧縮試験片の耐傷付き性を測定した。硬度HBの鉛筆を使用し、試料を引っかいた後の状態を目視で判定した。尚、測定温度は23℃、荷重は200gで行った。

＜判定基準は、下記＞

<u>結果</u>	<u>判定基準</u>
-----------	-------------

◎	： 傷が残らない
---	----------

△	： 傷が僅かに残る
---	-----------

×	： 傷がはっきり残る
---	------------

【0144】

## C. 重合体組成物の物性

水添共重合体等と熱可塑性樹脂を二軸押出機（PCM30）で混練し、ペレット化することにより組成物を得た。得られた組成物を成形して物性測定片を得た。

## 1) 耐衝撃性

J I S - K - 7 1 1 0 に準拠して、射出成形試験片のアイゾット衝撃強度（ノッチ付き）を測定した。測定温度は、23℃で行った。

## 2) 加工特性

射出成形した成形品の外観を下記の評価基準に従って目視評価した。

○：射出成形品の外観良好

×：射出成形品の表面にフローマークを有する

【0145】

【実施例1】

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を1基使用して連続重合を行った。反応器の底部から、モノマーとしてブタジエンとスチレンを含有するシクロヘキサン溶液（ブタジエン／スチレンの重量比は30／70、モノマー濃度22重量%）を13.3L／hrの供給速度で供給し、またn-ブチルリチウムをモノマー100重量部に対して0.067重量部になるような供給速度で、更にN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンをn-ブチルリチウム1モルに対して0.82モルになるような供給速度でそれぞれシクロヘキサン溶液として供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約87℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は、約45分であり、ブタジエンの転化率はほぼ100%、スチレンの転化率は約96%であった。

連続重合で得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は67重量%、ブロックスチレン含量が1重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は14重量%であった。

【0146】

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒Iをポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。

得られた水添共重合体（ポリマー1）は、水添率99%、重量平均分子量19万、分子量分布1.9であった。また、得られた水添共重合体のNsをNMR法で測定したところ、8.2重量%であった。これを式(F)に導入すると、本発明でいうブロックスチレン含量は、1重量%であった。得られた水添共重合体（ポリマー1）の特性を表-1に示す。尚、DSCを測定した結果、結晶化ピークは無かった。

ポリマー 1 の特性を測定したところ、 $100\%Mo$  は  $27\text{ kg/cm}^2$ 、耐打痕性評価においては傷が認められずほとんど  $0\text{ }\mu\text{m}$  であった。また、耐傷付き性は◎であった。

【0147】

【実施例 2】

スチレンの供給量を変える以外は、実施例 1 と同様の方法で連続重合を行い、その後、実施例 1 と同様に水添反応を行った。得られた水添共重合体（ポリマー 2）の特性を表-1 に示す。尚、DSC を測定した結果、結晶化ピークは無かった。

【実施例 3】

実施例 1 と同様にして連続重合で得たリビングポリマーに、変性剤として 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン重合に使用した  $n$ -ブチルリチウムに対して当モル反応させ、水添反応においては水添触媒 II を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で変性水添共重合体（ポリマー 3）を得た。ポリマー 3 の変性率を測定したところ、80% であった。

得られた共重合体の特性を表-1 に示す。尚、DSC を測定した結果、結晶化ピークは無かった。

【0148】

【実施例 4】

内容積が 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にシクロヘキサン 3.3 L、 $n$ -ブチルリチウム濃度が 15 重量% のシクロヘキサン溶液を 16 ml、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを  $n$ -ブチルリチウム 1 モルに対して 0.82 モルになるように添加した。その後、反応器の内部温度を  $90^{\circ}\text{C}$  に設定し、モノマーとしてブタジエンとスチレンを含有するシクロヘキサン溶液（ブタジエン/スチレンの重量比は 35/65、モノマー濃度 30 重量%）を反応器に供給してバッチ重合を行い、モノマーの供給量が 790 g になった時点で供給を中止した。約 30 分後のブタジエンとスチレンの転化率はほぼ 100% であった。

得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は 65 重量%、ブロック

スチレン含量が 8 重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は 1 3 重量%であった

その後、実施例 1 と同様に水添反応を行った。得られた水添共重合体（ポリマー 4）の特性を表 1 に示す。尚、D S C を測定した結果、結晶化ピークは無かった。

【 0 1 4 9 】

【表 1】

表-1 水添共重合体の特性

	サンプル番号	重合体の構造						重合体の物性			
		スチレン含有量 (重量%)	ブロックスチレン含量 (重量%)	ビニル含量 (重量%)	水素添加率 (%)	分子量 (万)	分子重量分布 (Mw/Mn)	組成分布VAD (%)	柔軟性 100XMo	耐打痕性	耐腐付き性
実施例 1	ポリマー-1	67	1	14	99	19.0	1.9	-0.8	27	0	◎
実施例 2	ポリマー-2	73	3	13	99	18.3	1.9	-1	42	0	◎
実施例 3	ポリマー-3	67	1	14	95	19.5	1.9	-1	30	0	◎
実施例 4	ポリマー-4	65	8	13	97	21.2	1.1	-0.6	24	10	◎

【 0 1 5 0 】

## 【実施例 5】

ポリマー 1 と P P E ( 2 , 6 - キシレノールを酸化重合して得た還元粘度 0 . 4 3 のポリフェニレンエーテル) との配合重量比が 5 0 / 5 0 である組成物を作製した。得られた組成物の加工特性は○、アイゾット衝撃強度は N B ( Non Break ) で破断しなかった。また、耐打痕性評価においては傷が認められなかった。さらに、耐傷付き性は◎であった。

【 0 1 5 1 】

## 【発明の効果】

本発明の水添共重合体等は、柔軟性、耐打痕性、耐傷付き性に優れる。さらに本発明の水添共重合体等を他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした組成物は、耐衝撃性、引張強度、成形加工性に優れる。これらの特徴を生かして、射出成形、押出成形などによって各種形状の成型品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等に用いることができる。

具体的には、本発明の水添共重合体等、或いは該水添共重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物に各種添加剤類を配合したり、更に各種成形方法を適用して成形することにより、補強性充填剤配合物、動架橋物、発泡体、多層フィルム・シート、建築材料、制振、防音材料、複層成形品、複層射出成形品、電線被覆材料、高周波融着性組成物、スラッシュ成形材料、粘接着性組成物、アスファルト組成物のような材料や成形品を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、耐打痕性、耐傷付き性に優れ、さらに他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた成型品の入手を可能とする水添共重合体を提供する。

【解決手段】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体であり、

- (1) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 6 0 重量%を越え、8 5 重量%未満、
- (2) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が 1 0 重量%未満、
- (3) 水添共重合体の重量平均分子量が 1 0 万を越え 1 0 0 万以下、
- (4) 水添共重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の水添率が 7 5 %以上、
- (5) 水添共重合体の分子量分布が 1 . 3 5 を超えるか、或いは分子量分布が 1 . 3 5 以下の場合ビニル芳香族化合物の組成分布 V A D が 3 . 5 %以下、

であることを特徴とする水添共重合体、又は該水添共重合体 ( 1 ~ 9 9 重量部) と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分 ( 9 9 ~ 1 重量部) からなる重合体組成物。

【選択図】 なし



特 2002-189562

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-189562
受付番号	50200950368
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月28日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社